

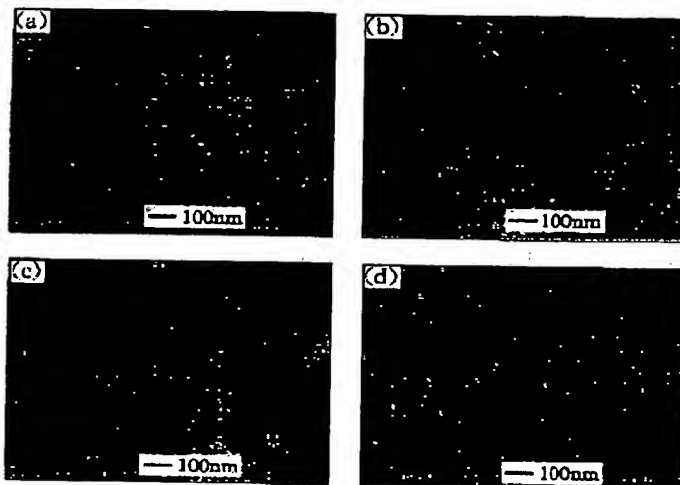
# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

PUBLICATION NUMBER : 2002145615  
PUBLICATION DATE : 22-05-02  
APPLICATION DATE : 08-11-00  
APPLICATION NUMBER : 2000339951  
APPLICANT : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY  
CORP;  
INVENTOR : OKUYA MASAYUKI;  
INT.CL. : C01G 23/04 C03C 17/25 H01L 31/04  
H01M 14/00  
TITLE : TiO<sub>2</sub> THIN FILM AND METHOD OF  
PREPARING WORKING ELECTRODE  
FOR COLOR SENSITIZING SOLAR  
BATTERY

アルミニウムアセチルアセトナートがTiO<sub>2</sub>薄膜に及ぼす影響



アルミニウムアセチルアセトナートの濃度  
(a) 0% (b) 0.1% (c) 0.5% (d) 1.0%

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To form a TiO<sub>2</sub> thin film with a high film forming efficiency with a large specific area by a spray thermal decomposition method using a TiO<sub>2</sub> precursor raw material solution, in which hydrogen peroxide or aluminum acetyl acetate is added.

SOLUTION: The porous TiO<sub>2</sub> thin film is grown on a substrate by adding hydrogen peroxide or aluminum acetyl acetate in a TiO<sub>2</sub> precursor solution to prepare the raw material solution and intermittently spraying the raw material solution on the substrate kept at a high temperature to thermally decompose the TiO<sub>2</sub> precursor into TiO<sub>2</sub>. In the case of manufacturing the color sensitizing solar cell, a fluorine doped tin oxide thin film is formed on a glass substrate by intermittently spraying a raw material solution containing a tin compound and a fluorine compound on the glass substrate kept at a high temperature before the TiO<sub>2</sub> thin film is formed.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

END PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-145615

(P2002-145615A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002. 5. 22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\* (参考)

C 0 1 G 23/04

C 0 1 G 23/04

C 4 G 0 4 7

C 0 3 C 17/25

C 0 3 C 17/25

A 4 G 0 5 9

H 0 1 L 31/04

H 0 1 M 14/00

P 5 F 0 5 1

H 0 1 M 14/00

H 0 1 L 31/04

Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-339951 (P2000-339951)

(22) 出願日 平成12年11月8日 (2000. 11. 8)

特許法第30条第1項適用申請有り 2000年7月26日 社団法人日本セラミックス協会発行の「第16回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 講演要旨集」に発表

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 金子 正治

静岡県浜松市城北3-5-1 静岡大学

工学部 物質工学科内

(72) 発明者 奥谷 昌之

静岡県浜松市城北3-5-1 静岡大学

工学部 物質工学科内

(74) 代理人 100092392

弁理士 小倉 亘

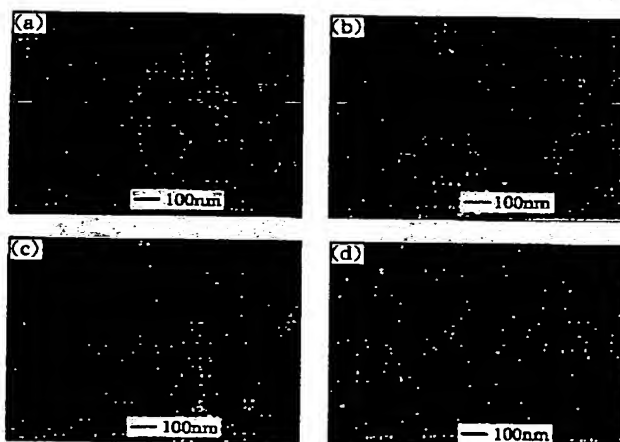
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】  $TiO_2$  薄膜及び色素増感太陽電池用作用電極の作製方法

(57) 【要約】

【目的】 過酸化水素又はアルミニウムアセチルアセトナートを添加した  $TiO_2$  前駆体原料溶液を用いたスプレー熱分解法により、比表面積の大きな  $TiO_2$  薄膜を高い造膜効率で作製する。

【構成】  $TiO_2$  前駆体溶液に過酸化水素又はアルミニウムアセチルアセトナートを添加して原料溶液を調製し、高温保持された基板に原料溶液を間歇噴霧することにより  $TiO_2$  前駆体を  $TiO_2$  に熱分解し、基板上に多孔質の  $TiO_2$  薄膜を成長させる。色素増感太陽電池を作製する場合、 $TiO_2$  薄膜の形成に先立って、スズ化合物及びフッ素化合物を含む原料溶液を高温保持されたガラス基板に間歇噴霧することによりフッ素ドーパ酸化スズ薄膜をガラス基板上に形成する。

アルミニウムアセチルアセトナートが  $TiO_2$  薄膜に及ぼす影響

アルミニウムアセチルアセトナートの濃度

(a) 0% (b) 0.1% (c) 0.5% (d) 1.0%

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{TiO}_2$  前駆体を含む溶液に過酸化水素又はアルミニウムアセチルアセトナートを添加して原料溶液を調製し、高温保持された基板に原料溶液を間歇噴霧することにより  $\text{TiO}_2$  前駆体を  $\text{TiO}_2$  に熱分解し、基板上に多孔質の  $\text{TiO}_2$  薄膜を成長させることを特徴とする  $\text{TiO}_2$  薄膜の作製方法。

【請求項2】 四塩化チタン、チタンテトライソプロポキシド、チタンオキシアセチルアセトネートの1種又は2種以上を  $\text{TiO}_2$  前駆体として使用する請求項1記載の作製方法。

【請求項3】 スズ化合物及びフッ素化合物を含む原料溶液を高温保持されたガラス基板に間歇噴霧することによりフッ素ドーパ酸化スズ薄膜をガラス基板上に形成した後、請求項1記載の方法で  $\text{TiO}_2$  薄膜を積層することを特徴とする色素増感太陽電池用作用電極の作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、各種分野で機能薄膜として有用な  $\text{TiO}_2$  薄膜及び  $\text{TiO}_2$  薄膜を用いた色素増感太陽電池を作製する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 白色顔料として従来から使用されてきた  $\text{TiO}_2$  は、光触媒作用の発見を契機として新たな展開を迎え、光触媒機能材料としての研究が急速に進められている。水の分解、水質浄化、殺菌、防汚、脱臭等、何れも  $\text{TiO}_2$  が光励起によって活性酸素を発生させ、水中や表面に付着している有機物の酸化分解反応を起こさせることを利用しており、抗菌タイル、空気清浄機等で実用化されている。最近では、従来の触媒作用と異なる光励起親水性や超撥水性が報告されており、機能性コーティングガラスとして自動車の窓ガラスやミラーへの応用も検討されている。

【0003】  $\text{TiO}_2$  の電気化学的特性を利用したものとしては、色素増感太陽電池が知られている。色素増感太陽電池は、数十 nm のアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  粒子から構成された半導体薄膜の表面に可視光を吸収する色素分子を吸着させており、従来の p-n 接合と異なり光吸収部とキャリア輸送部とを分離した構造をもつことからキャリア散乱に起因する再結合がなく、高い光電変換効率を示す。しかも、単結晶シリコンのような高価な固体材料を使用せず、セルを構成する  $\text{TiO}_2$ 、色素分子、ヨウ素電解質等の原材料を資源的な制約なく容易に入手できることから安価に製造でき、更にはリサイクルが容易で環境汚染物質の排出も少ないという長所を備えている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 機能性材料としての  $\text{TiO}_2$  薄膜の実用化を進める上では、大面積基板上への  $\text{TiO}_2$  薄膜の形成及び大量生産が不可欠である。  $\text{TiO}_2$

$\text{O}_2$  薄膜の一般的な作製法には、チタンアルコキシド溶液やチタニアゾルを基板に塗布する方法がある。塗布法では、基板に原料溶液を塗布した後、加熱（乾燥）によって有機成分を除去し、 $200 \sim 600^\circ\text{C}$  に  $1 \sim 2$  時間加熱（焼付け）することで  $\text{TiO}_2$  薄膜を基板上に形成する。塗布法で作製される  $\text{TiO}_2$  薄膜の膜厚は  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  程度に留まり、たとえば色素増感太陽電池用  $\text{TiO}_2$  薄膜として要求される  $10 \mu\text{m}$  程度の膜厚を得るためには、塗布、乾燥、焼付けを  $5 \sim 10$  回程度繰り返すが必要になる。また、基板を急激に加熱・冷却すると基板又は  $\text{TiO}_2$  薄膜にクラックが入り、太陽電池に適用できなくなることから、厳格な温度管理が必要とされる。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、塗布工程と同時に  $\text{TiO}_2$  前駆体を加熱分解するスプレー熱分解法を採用することにより、膜厚  $10 \mu\text{m}$  程度の  $\text{TiO}_2$  薄膜を短時間でしかも簡略化された工程で作成し、各種機能材料として有用な  $\text{TiO}_2$  薄膜を提供することを目的とする。

【0006】 本発明の  $\text{TiO}_2$  薄膜作製方法は、その目的を達成するため、 $\text{TiO}_2$  前駆体溶液に過酸化水素又はアルミニウムアセチルアセトナートを添加して原料溶液を調製し、高温保持された基板に原料溶液を間歇噴霧することにより  $\text{TiO}_2$  前駆体を  $\text{TiO}_2$  に熱分解し、基板上に多孔質の  $\text{TiO}_2$  薄膜を成長させることを特徴とする。

【0007】 この方法は、色素増感太陽電池の作製にも応用できる。この場合、 $\text{TiO}_2$  薄膜の形成に先立って、スズ化合物及びフッ素化合物を含む原料溶液を高温保持されたガラス基板に間歇噴霧することによりフッ素ドーパ酸化スズ薄膜をガラス基板上に形成する。スズ化合物としては  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnS}$ 、 $\text{Sn}_2\text{O}_3$  等が使用され、フッ化物には  $\text{NH}_4\text{F}$  等が使用される。

## 【0008】

【作用及び実施の形態】 本発明者等は、 $\text{TiO}_2$  前駆体を含む原料溶液を用いたスプレー熱分解法で  $\text{TiO}_2$  薄膜を作製した。スプレー熱分解法では、原料に  $\text{TiO}_2$  微粒子を使用せず、加熱分解によって  $\text{TiO}_2$  となる有機又は無機チタン化合物（ $\text{TiO}_2$  前駆体）の溶液が原料溶液として使用される。 $\text{TiO}_2$  前駆体としては、溶媒に可溶性チタン化合物である限り種類を制約されるものではないが、具体的には四塩化チタン（ $\text{TiCl}_4$ ）、チタンテトライソプロポキシド（ $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ ）、チタンオキシアセチルアセトネート（ $\text{TiO}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ ）等がある。スプレー熱分解法では、たとえば図1に示す設備構成の装置を使用する。このスプレー熱分解装置は、チャンバ1内にヒータ2で加熱されるホルダ3を配置し、ホルダ3に載置したガラス基板4に噴霧器5のノズ

ルを対向させている。チャンバ1内は、所定の酸化雰囲気中に維持するために大気に解放しても良く、或いは酸化性ガス源に接続して酸素ポテンシャルを制御することも可能である。

【0009】噴霧器5には、圧縮ガス6によって原料溶液7が送り込まれる。レギュレータ8で噴霧圧を制御しながら、ガラス基板4に向けて噴霧器5から放射状に原料溶液7がスプレーされる。噴霧された原料溶液7は、ガラス基板4近傍の高温雰囲気中に送り込まれると熱分解し、 $TiO_2$ となってガラス基板4上に析出する。原料溶液7の噴霧によって低下したガラス基板4の温度が回復した後、原料溶液7を再度噴霧する。噴霧の繰返しにより、 $TiO_2$ 薄膜が必要とする膜厚に成長する。

【0010】 $TiO_2$ 前駆体を含む原料溶液から作製された $TiO_2$ 薄膜は、膜厚、比表面積共に小さく、電池用薄膜等としての要求特性を呈するには不十分であった。そこで、 $TiO_2$ 薄膜の膜厚増加及び多孔質化を図るべく、種々の添加材を原料溶液に添加し、添加材が $TiO_2$ 薄膜の物性に及ぼす影響を調査検討した。その結果、アルミニウムアセチルアセトナート( $Al(CH_3COCHCOCH_3)_3$ )を添加した原料溶液をスプレー熱分解するとアルミニウムアセチルアセトナートの発泡反応によって $TiO_2$ 薄膜が多孔質化することを見出した。アルミニウムアセチルアセトナートは、昇華温度が $\sim 400^\circ C$ 程度であり、 $TiO_2$ 薄膜形成時の高温雰囲気中で昇華する。昇華によって発生した蒸気で $TiO_2$ 薄膜が多孔質化し、アルミニウムアセチルアセトナートの添加量を適正にするとアルミニウムが $TiO_2$ 薄膜に残留することもない。

【0011】また、過酸化水素を添加した原料溶液をスプレー熱分解すると $TiO_2$ 前駆体の熱分解反応が促進され製膜速度が上昇することを見出した。過酸化水素が製膜速度に及ぼす影響は、原料溶液の熱分解時に過酸化水素が分解して局部的に酸素雰囲気を作り出し、 $TiO_2$ 相の形成が促進されるものと考えられる。 $TiO_2$ 相の

形成促進に伴って作製された $TiO_2$ 薄膜も多孔質化し、光触媒反応、電気化学反応等の表面反応に寄与する比表面積の大きな薄膜となる。

【0012】スプレー熱分解法は、透明電極として使用される酸化スズ薄膜を作製することにも使用される。スプレー熱分解法による酸化スズ薄膜の作製は、本発明者等が特開平10-53418号公報等で別途提案したものであるが、本発明の $TiO_2$ 薄膜の作製と組み合わせるとき、一連の工程を連続して行うことができ、色素増感太陽電池の製造が容易になる。すなわち、従来の太陽電池製造プロセスではガラス基板上への透明電極の形成及び $TiO_2$ 薄膜の形成をそれぞれ別工程で行っていたが、スプレー熱分解法の採用によって酸化スズ薄膜及び $TiO_2$ 薄膜の形成をまとめて行うことができ、作業の連続化が容易になる。

【0013】

【実施例1】チタン前駆体として四塩化チタン及びチタンオキシアセチルアセトナートをエタノール溶媒に溶解し、過酸化水素及びアルミニウムアセチルアセトナートを添加した後、アルコールで希釈し、超音波洗浄機で10分間混合することにより表1に示す組成の原料溶液B、Cを調製した。ヒータ2上のホルダ3にガラス基板4を固定した後、ガラス基板4の上方30cmの位置に噴霧器5をセットした。基板温度が設定値に達した後、圧縮空気( $3.0 kg/cm^2$ )をキャリアガスとし原料溶液をガラス基板4に噴霧し、 $TiO_2$ 薄膜を作製した。原料溶液の噴霧によってガラス基板4の温度が低下するため、基板温度が設定値に回復することをまって原料溶液を再噴霧した。原料溶液の噴霧を間歇的に繰り返すことにより、ガラス基板4上に所定膜厚の $TiO_2$ 薄膜を成長させた。なお、原料溶液の噴霧中、チャンバ1内を常圧大気雰囲気に維持した。原料溶液の噴霧条件を表1に併せ示す。

【0014】

表 1：原料溶液及び噴霧条件

		フッ素ドーパ酸化スズ 薄膜用原料溶液 A	TiO <sub>2</sub> 薄膜用原料溶液	
			B	C
原料溶液	溶質	DBTA	TiCl <sub>4</sub>	TiO(acac) <sub>2</sub>
	溶媒	エタノール	水	2-ブタノール
	添加物	NH <sub>4</sub> F	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Al(acac) <sub>3</sub>
	溶質濃度 (質量%)	3.0	0.2	3.0
噴霧条件	基板温度(℃)	510	350	500
	噴霧流量(ml/秒)	1.25	1.0	1.0
	単位噴霧時間 (秒)	0.5	1.0	0.5
	噴霧回数	70	100	400~1000

DBTA: (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Sn(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TiO(acac)<sub>2</sub>: TiO(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Al(acac)<sub>3</sub>: Al(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

【0015】[過酸化水素がTiO<sub>2</sub>薄膜の構造に及ぼす影響] 原料溶液Bを350℃に保持されたガラス基板に間歇噴霧し、TiO<sub>2</sub>薄膜を作製した。比較のため、過酸化水素無添加の原料溶液も使用した。形成されたTiO<sub>2</sub>薄膜は、何れも多孔質のアナターゼ型TiO<sub>2</sub>単相薄膜であったが、表面SEM像を示す図2にみられるように、過酸化水素無添加の原料溶液から作製されたTiO<sub>2</sub>薄膜(a)が数十~数百nmの平板粒子で構成されているのに対し、過酸化水素を添加した原料溶液から作製されたTiO<sub>2</sub>薄膜(b)では100nm程度の気孔が多数存在する網目状粒子から構成されていた。作製されたTiO<sub>2</sub>薄膜の最大膜厚は、過酸化水素無添加時の~200nmに比較し、過酸化水素添加によって~4μmまで大きくなっていた。このように過酸化水素を添加した原料溶液を使用することによって、比表面積が大きく厚膜のTiO<sub>2</sub>薄膜が作製できることが判る。得られたTiO<sub>2</sub>薄膜は、比表面積が大きなことを活用し、光触媒、光電変換素子等として利用できる。

【0016】[アルミニウムアセチルアセトナートがTiO<sub>2</sub>薄膜の構造に及ぼす影響] 各種濃度でアルミニウムアセチルアセトナートを添加した原料溶液Cを500℃に保持されたガラス基板4に間歇噴霧し、TiO<sub>2</sub>薄膜を作製した。得られたTiO<sub>2</sub>薄膜の表面SEM像を図3に示す。アルミニウムアセチルアセトナート無添加の原料溶液から作製されたTiO<sub>2</sub>薄膜(a)は、~100nm角程度の平板粒子から膜表面が形成されていた。これに対し、アルミニウムアセチルアセトナートを0.5モル%添加した原料溶液から作製されたTiO<sub>2</sub>薄膜(b)は、長さ~100nm、幅~10nm程度の針状粒子で膜表面が形成されており、TiO<sub>2</sub>薄膜(a)に比較して多孔質構造になっていた。

【0017】TiO<sub>2</sub>薄膜(b)をEDSで元素分析し

たところ、膜内にアルミニウムが残存しておらず、薄膜形成時にアルミニウムアセチルアセトナートが昇華してしまっていることが判った。しかし、アルミニウムアセチルアセトナートを1.0モル%と多量添加した原料溶液から作製されたTiO<sub>2</sub>薄膜(d)では、膜内の空隙が埋まった密な構造になっていた。図3のSEM観察結果は、TiO<sub>2</sub>薄膜の比表面積を最大とするアルミニウムアセチルアセトナートの最適添加量が0~1.0モル%の間にあることを示す。比表面積の大きなTiO<sub>2</sub>薄膜は、比表面積に応じて色素吸着量も増加し(図7)、光吸収効率が高くなる。

【0018】

【実施例2】色素増感太陽電池は、図4(a)に示すようにガラス基板上にフッ素ドーパ酸化スズ薄膜(FTO)及びTiO<sub>2</sub>薄膜を積層した作用電極をもち、TiO<sub>2</sub>薄膜の表面に色素分子を吸着させている。太陽光の吸収によって色素分子が励起状態になると、色素分子からTiO<sub>2</sub>の伝導帯に電子が注入される。電子は、TiO<sub>2</sub>薄膜を通過してFTO薄膜を経て外部の電気回路に流れ、電流として取り出された後、対電極を介して電池内に戻る。対電極とTiO<sub>2</sub>薄膜との間に電解液(I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>)が充填されており、電解質の拡散によって対電極と作用電極との間で電荷が移動する。I<sub>3</sub><sup>-</sup>は対電極の電子によってI<sup>-</sup>に還元され、対電極から作用電極に拡散し、先に電子を放出してカチオンとなった色素増感分子に電子を付与して色素増感分子を再生させると同時に、自らも酸化されI<sub>3</sub><sup>-</sup>として再生される。

【0019】このような酸化還元サイクルで光を電流に変換する色素増感太陽電池において、FTO薄膜及びTiO<sub>2</sub>薄膜を積層した作用電極をスプレー熱分解法で作製することに本発明を適用した。3.0質量%DBTD Aエタノール溶液にSMのフッ化アンモニウム水溶液を

DBTDAのスズに対して160原子%の割合で添加し、超音波洗浄機で10分間混合することにより、FTO薄膜作製用原料溶液Aを調製した。ガラス基板4及び噴霧器5をセットした後、ガラス基板4を510℃に保持し、圧縮空気をキャリアガスとして1.25ml/秒×0.5秒×70回の条件で原料溶液Cをガラス基板4に間歇噴霧することにより、膜厚600nm、平均可視光透過率80%、シート抵抗8Ω/□のFTO薄膜を得た。

【0020】次いで、原料溶液B、Cを表1の条件で間歇噴霧することにより、TiO<sub>2</sub>薄膜をFTO薄膜の上に直接積層した。なお、TiO<sub>2</sub>薄膜の形成に先立って、ガラス基板4の1/3の部分端子用に使用するためマスキングした。TiO<sub>2</sub>薄膜形成後、残りのFTO薄膜部分にAu蒸着して端子用コンタクト部を形成し、所定パターンにエッチングした。次いで、0.1M四塩化チタン水溶液に4時間浸漬した後、450℃で2時間焼結し、80℃程度まで降温した段階で色素(cis-Dithiocyanato-N,N-bis(2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylic acid)-ruthenium(II) dihydrate)エタノール溶液中で4時間還流することにより、TiO<sub>2</sub>薄膜表面に色素を吸着させた。対電極は、ガラス基板にPtを蒸着することにより作製した。

【0021】約0.1mlの電解液(I<sup>-</sup>:0.5モル/l, I<sub>3</sub><sup>-</sup>:0.04モル/l, 80%炭酸エチレン/

20%炭酸プロピレン溶液)を対電極上に滴下し、電解液を対電極と作用電極との間に拡げることにより色素増感太陽電池を組み立てた。組み立てた状態では、表面張力によって電解液が電極間に張り付いた。色素増感太陽電池を擬似太陽光(AM-1.5, 100mW/cm<sup>2</sup>)で照射し電池特性を評価すると共に、アルカリ溶液中で脱着させた色素を比色法で定量することにより吸着色素量を定量した。

【0022】各原料溶液から作製された作用電池が組み込まれた色素増感太陽電池のI-V特性を図5に、各特性値を表2に示す。四塩化チタンを含む原料溶液Bから作製されたTiO<sub>2</sub>薄膜では、過酸化水素添加によって多孔質化及び厚膜化され、開放電圧Vocが0.29Vから0.55Vに、短絡電流Iscが過酸化水素無添加時の0.15mA/cm<sup>2</sup>から過酸化水素添加によって1.5mA/cm<sup>2</sup>に上昇しており、それに伴って変換効率ηも0.01%から0.26%まで向上した。他方、チタンオキシアセチルアセトナートを含む原料溶液Cから作製されたTiO<sub>2</sub>薄膜では、アルミニウムアセチルアセトナートの添加によって多孔質化が促進され、短絡電流Iscが最高で7.2mA/cm<sup>2</sup>まで増加し、変換効率ηも1.06%(アルミニウムアセチルアセトナート無添加)から3.10%(アルミニウムアセチルアセトナート0.6モル%添加)まで向上した。

【0023】

表2: TiO<sub>2</sub> 薄膜の形態制御に応じた光起電力特性の変化

原料溶液の種類	I	II	III	IV	V
A/B (モル比)	—	2/100	100/100	—	100/0.6
膜厚 (μm)	0.2	4	4	10	10
短絡電流 Isc(mA/cm <sup>2</sup> )	0.15	1.5	4.0	2.1	7.2
開放電圧 Voc (V)	0.29	0.55	0.52	0.78	0.79
形状因子 FF	—	0.32	0.31	0.59	0.66
変換効率 η (%)	0.01	0.26	1.23	1.06	3.10

I : TiCl<sub>4</sub> 溶液  
 原料 II : TiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液  
 溶液 III : Ti(i-Opr)<sub>4</sub>/TiCl<sub>4</sub> 溶液  
 IV : TiO(acac)<sub>2</sub> 溶液  
 V : TiO(acac)<sub>2</sub>/Al(acac)<sub>3</sub> 溶液

【0024】各電池特性に及ぼすアルミニウムアセチルアセトナート濃度の影響を示す図6にみられるように、開放電圧Vocはアルミニウムアセチルアセトナート濃度にほとんど依存することなく~0.78Vのほぼ一定値を示した。この値は、TiO<sub>2</sub>電極の一般的な値であり、電解液とSnO<sub>2</sub>:F層との短絡に起因した電圧効果が抑制されていることを示す。

【0025】短絡電流Iscは、アルミニウムアセチルア

セトナート濃度に伴って上昇し、アルミニウムアセチルアセトナート添加量0.6モル%で最大になった後、低下した。アルミニウムアセチルアセトナート濃度に応じた短絡電流Iscの変化は、TiO<sub>2</sub>膜の表面SEM観察結果(図3)から予想されたように比表面積がアルミニウムアセチルアセトナート0.6モル%で最大になったことと一致している。実際、比色法で測定した吸着色素量は、アルミニウムアセチルアセトナート0.6モル%

のときに最大になっていた(図7)。

【0026】形状因子FFは、多少のバラツキがあるものの、アルミニウムアセチルアセトナート濃度の増加に応じて減少する傾向を示した。形状因子FFの変化は、アルミニウムアセチルアセトナート添加量の増加と共にTiO<sub>2</sub>の結晶性や結晶粒間の相互作用が低下していることに由来するものと推察され、EDSの分解能では検出できなかった残留アルミニウムの影響も考えられる。変換効率 $\eta$ は、擬似太陽光(AM-1.5, 100mW/cm<sup>2</sup>)の下では、 $\eta = I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF$ で表される。開放電圧V<sub>oc</sub>がアルミニウムアセチルアセトナート濃度にほとんど依存しないことから、変換効率 $\eta$ のアルミニウムアセチルアセトナート濃度依存性は、短絡電流I<sub>sc</sub>と形状因子FFとの積にほぼ比例することになる。

【0027】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明においては、TiO<sub>2</sub>前駆体を含む原料溶液に過酸化水素又はアルミニウムアセチルアセトナートを添加することによって、スプレー熱分解法で作製されるTiO<sub>2</sub>薄膜を多孔質化及び厚膜化している。このようにして得られるTiO<sub>2</sub>薄膜は、TiO<sub>2</sub>の光触媒作用、電気化学的作用を活用し、水の分解、水質浄化、殺菌、防汚、脱臭、親水性

付与、超撥水性付与、光電変換等、広範な分野における機能材料として使用される。なかでも、スプレー熱分解法によるときフッ素ドーパ酸化スズ薄膜に連続してTiO<sub>2</sub>薄膜を作製できることから、簡略化されたプロセスで色素増感太陽電池を安価に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 スプレー熱分解装置の概略図

【図2】 原料溶液の過酸化水素濃度がTiO<sub>2</sub>薄膜の膜構造に及ぼす影響を示したグラフ

【図3】 原料溶液のアルミニウムアセチルアセトナート濃度がTiO<sub>2</sub>薄膜の膜構造に及ぼす影響を示したグラフ

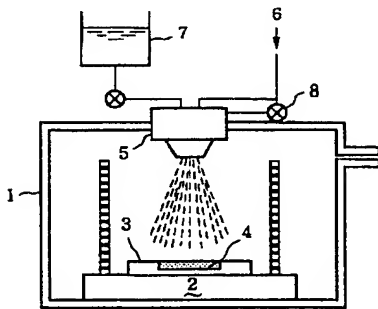
【図4】 色素増感太陽電池の膜構造(a)及び光電変換の説明図(b)

【図5】 各種原料溶液から作製された色素増感太陽電池のI-V特性を示したグラフ

【図6】 原料溶液のアルミニウムアセチルアセトナート濃度が電池特性に及ぼす影響を示したグラフ

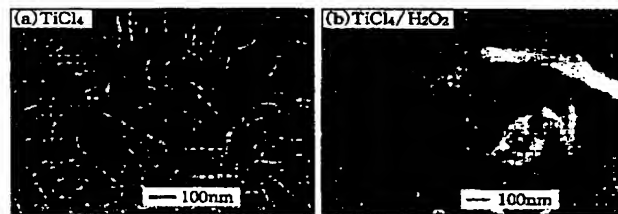
【図7】 原料溶液のアルミニウムアセチルアセトナート濃度に応じたTiO<sub>2</sub>薄膜の吸着色素量変化を示すグラフ

【図1】



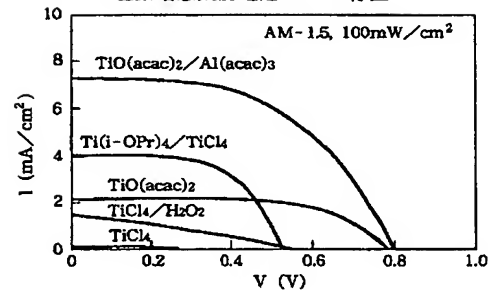
【図2】

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>がTiO<sub>2</sub>薄膜に及ぼす影響

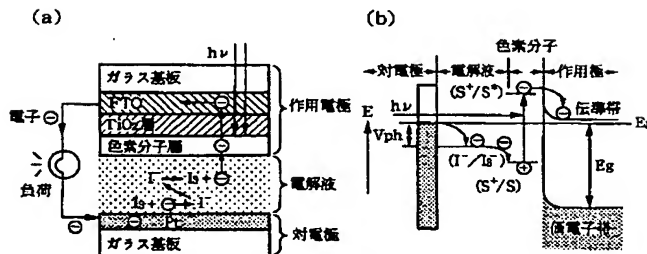


【図5】

色素増感太陽電池のI-V特性

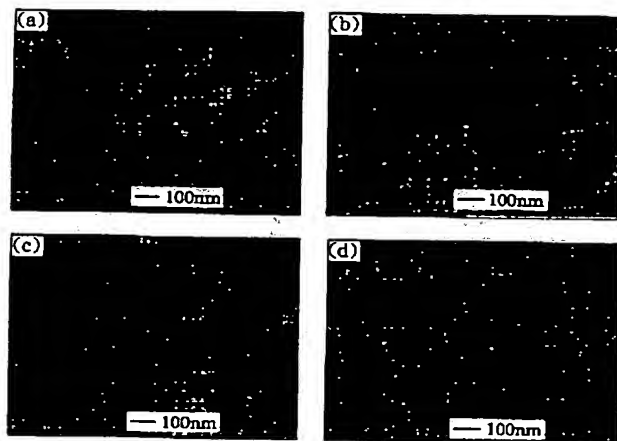


【図4】

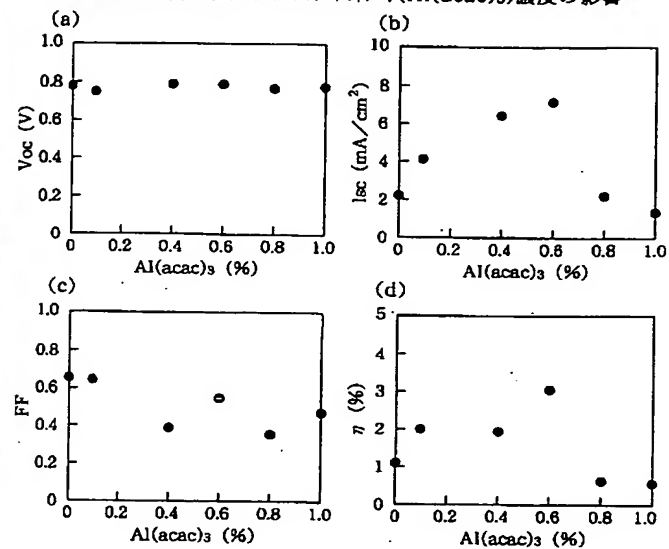




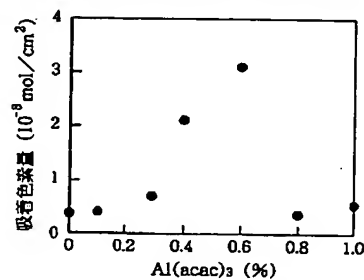
【図3】

アルミニウムアセチルアセトナートがTiO<sub>2</sub>薄膜に及ぼす影響アルミニウムアセチルアセトナートの濃度  
(a) 0% (b) 0.1% (c) 0.5% (d) 1.0%

【図6】

電池特性に及ぼすアルミニウムアセチルアセトナート(Al(acac)<sub>3</sub>)濃度の影響

【図7】

吸着色素量のアルミニウムアセチルアセトナート(Al(acac)<sub>3</sub>)濃度依存性

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G047 CA02 CB01 CB05 CC03 CD02  
 4G059 AA01 AC30 EA02 EA04 EB06  
 5F051 AA07 AA11 AA14 BA14 GA03  
 5H032 AA06 AS16 BB02 BB05 BB07  
 BB10 CC11 EE16

THIS PAGE BLANK (USPTO)